

## نانوچندسازه منیزیم فریت/گرافن اکسید کاهیده و کاربرد فتوکاتالیستی آن در تخریب آلاینده و تولید سوخت

مجید غنیمتی<sup>۱\*</sup>، محسن لشگری<sup>۲\*</sup> و واسیلیوس بیناس<sup>۳</sup>

۱. پژوهشگر پسادکتری دانشکده شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، ایران.
۲. دانشیار گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، ایران.
۳. پژوهشگر موسسه ساختار الکترونیکی و لیزر هراکلیون، بنیاد تحقیقات و فناوری-هلاس، یونان.

دریافت: اردیبهشت ۱۴۰۲ بازنگری: تیر ۱۴۰۲ پذیرش: تیر ۱۴۰۲



10.30495/JACR.2023.1984952.2120



20.1001.1.27835324.1402.17.2.9.5

### چکیده

تهیه مواد نانوچندسازه کارآمد با استفاده از عناصر فراوان زمین و ترکیب‌های دوستدار محیط‌زیست و کاربرد آن‌ها با هدف تخریب نور کاتالیستی مواد خطرناک و تولید سوخت، یک راهبرد پایدار برای حذف آلاینده و تامین هیدروژن به‌عنوان سوخت سبز (فاقد کربن) در دنیای مدرن است. در این پژوهش، نیم‌رسانای نانو ساختار منیزیم فریت ( $MgFe_2O_4$ ) سنتز و برای تولید گاز هیدروژن از راه شکافت نوری محلول قلیایی سیر شده از  $H_2S$  و تخریب فتوکاتالیستی آلاینده مقاوم رنگ آزو (متیل اورانژ) استفاده شد. بررسی‌ها مشخص کرد فتوکاتالیست سنتزی، از توانایی لازم برای تخریب آلاینده و تولید هیدروژن برخوردار است. برای بهبود فعالیت فتوکاتالیست، پیش‌ساز گرافن اکسید به روش هامرز اصلاح‌شده تهیه و از آن به شکل مستقیم در سنتز آب‌گرمایی نانوچندسازه منیزیم فریت/گرافن اکسید کاهیده استفاده شد. شواهد نشان داد وجود گرافن اکسید کاهیده و تشکیل نانوچندسازه قادر است توانایی رنگ‌زدایی و تولید هیدروژن را از راه افزایش مساحت سطح فتوکاتالیست، کاهش بازترکیب الکترون-حفره و تقویت جذب فوتون، به مقدار قابل‌توجهی افزایش دهد. بازده تخریب پس از یک ساعت کار فتوواکنشگاه برابر با ۸۴ درصد و سرعت آزادسازی هیدروژن برابر با ۵۵۶۷ میکرومول بر ساعت بر گرم فتوکاتالیست به‌دست آمد که بیانگر عملکرد خوب فتوکاتالیست نانوچندسازه برای حذف آلاینده و تولید سوخت است.

**واژه‌های کلیدی:** هیدروژن سولفید، تخریب فتوکاتالیستی آلاینده‌ها، تولید هیدروژن، نانوچندسازه نیم‌رسانا، منیزیم فریت، گرافن اکسید کاهیده، حذف رنگ متیل اورانژ.

رنگ سمی، زیست‌تخریب‌ناپذیر، سرطان‌زا، جهش‌زا و دارای اثرات مخرب بر سلامت (بینایی، قلب، سامانه تنفسی، پوست و دستگاه گوارش) است [۱۴ و ۱۵]. از راهکارهای موجود برای حذف و تخریب این آلاینده می‌توان به ترسیب شیمیایی، لخته‌سازی، تبادل یونی، روش‌های الکتروشیمیایی، تخریب فتوکاتالیستی، بر جذب و تخریب زیستی اشاره کرد [۱۶ و ۱۷]. در این میان تخریب فتوکاتالیستی این آلاینده‌ها با استفاده از فوتون و ترکیب‌های فتوکاتالیستی راهکاری نوین، سبز، ارزان و امید بخش به حساب می‌آید [۱۶ و ۱۸]. برای فتو تخریب/تبدیل آلاینده‌ها، طراحی و سنتز ترکیب‌های نیم‌رسانای جدید و کارآمد با مواد ارزان و دوستدار محیط‌زیست، دارای مساحت سطح بالا، قابلیت خوب جذب واکنشگر، قدرت جمع‌آوری فوتون در ناحیه مرئی و بازترکیب پایین زوج الکترون/حفره مورد نیاز است. در سال‌های اخیر ترکیب‌های نیم‌رسانای اکسیدی، سولفیدی، فسفیدی و نیتریدی گوناگونی معرفی و سنتز شده است [۶].

در میان فتوکاتالیست‌های معرفی شده، اکسیدهای نانوساختار فلزهای واسطه به دلیل داشتن پایداری بالا در محیط واکنش، ویژگی کاتالیستی، مغناطیسی و الکترونیکی یگانه، بیشتر مورد توجه بوده است [۱۹]. در بین ترکیب‌های مذکور، نیم‌رسانای مغناطیسی نوع n منیزیم فریت ( $MgFe_2O_4$ ) با داشتن مزایایی مانند کاف نوار باریک (۲/۱-۱/۹ الکترون ولت)، قیمت پایین، غیرسمی بودن، پایداری نوری خوب، فعالیت فتوکاتالیستی بالا، موقعیت مناسب نوار رسانش و ظرفیت و داشتن جایگاه‌های کاتالیستی فراوان بیشتر مورد توجه است و از آن در واکنش‌های حذف آلاینده و شکافت آب استفاده شده است [۲۰ تا ۲۲]. این ترکیب دارای توانایی جذب آلاینده‌های متفاوت و برهم‌کنش خوب با هیدروژن سولفید است. با این حال فعالیت فتوکاتالیستی و بازده این ترکیب به دلیل بازترکیب الکترون-حفره‌های فتو تولید شده پایین است [۲۳]. یکی از مناسب‌ترین راهکارها برای بهبود جدایش الکترون-حفره (کاهش بازترکیب) و در نتیجه افزایش بازده فتوکاتالیست، ساخت ترکیب‌های نانوچندسازه از فتوکاتالیست مربوط است [۲۴]. در این راستا و برای افزایش عملکرد فتوکاتالیستی از راه افزایش مساحت سطح، بهبود توانایی جذب (فوتون و واکنشگر)

با گسترش و توسعه صنایع و افزایش جمعیت جوامع، از یک سو تامین منابع انرژی و آبی پایدار و از سوی دیگر کاهش آلاینده‌های زیست‌محیطی به‌عنوان مهم‌ترین چالش پیش‌روی بشر امروزی مطرح هستند. این مشکل‌ها روزبه‌روز در حال گسترش است تا جایی که برپایه پیش‌بینی‌های انجام گرفته تا چندسال دیگر بسیاری از مناطق جهان برای تامین انرژی و آب مورد نیاز خود با مشکل جدی روبه‌رو خواهند شد. از مهم‌ترین و خطرناک‌ترین آلاینده‌های زیست‌محیطی می‌توان به  $H_2S$  و رنگ‌های آلی اشاره کرد [۱ تا ۴].  $H_2S$  ترکیبی بسیار سمی، خطرناک و مضر برای موجودات زنده است که در حجم وسیع طی فرایندهای متفاوت طبیعی (تنفس میکروبی و سوخت و ساز باکتری‌های کاهنده سولفور/سولفات و فعالیت‌های زمین گرمایی/آتشفشانی) و مصنوعی (سولفورزدایی هیدروژنی از نفت خام، استخراج نفت و گاز ترش، اسید شویی کانی‌های معدنی حاوی سولفید) تولید می‌شود [۵ و ۶]. با افزایش تقاضا برای انرژی و سوخت و در نتیجه سرعت گرفتن استخراج و کاهش ذخایر نفت و گاز شیرین، موضوع تولید  $H_2S$  به شکل یک آلاینده گازی خطرناک یا آب ترش در این صنایع به‌طور جدی مطرح شده است [۷ و ۸]. فتوشکافت محیط حاوی  $H_2S$  و تولید سوخت پاک هیدروژن روشی کارآمد، مؤثر، اقتصادی و سبز برای حذف و استفاده بهینه از این آلاینده مضر است [۹]. رنگ‌های آلی منبع آلاینده خطرناک دیگری هستند که به‌طور وسیع در صنایع متفاوت نساجی، غذایی، دارویی، مواد آرایشی، چرم و کاغذ کاربرد دارند [۱۰]. این صنایع سالانه میلیون‌ها تن پساب آلوده به مواد رنگی را وارد محیط‌زیست (منابع آبی) می‌کنند [۱۱]. رنگ‌های آزو به دلیل قیمت پایین، ماندگاری بالا و روش تهیه و کاربرد آسان‌تر نسبت به سایر رنگ‌ها به‌عنوان یکی از پرکاربردترین رنگ‌های سنتزی جهان به‌شمار می‌روند [۱۲]. این ترکیب‌ها به شدت سمی هستند و اثرات مخربی بر سلامت موجودات زنده و محیط‌زیست دارند. از مهم‌ترین و پرکاربردترین رنگ‌های آزو می‌توان به رنگ آنیونی متیل اورانژ اشاره کرد که به‌طور وسیع در صنایع متفاوت نساجی، غذایی، دارویی، مواد آرایشی بهداشتی و چرم استفاده می‌شود [۱۳]. این

و کاهش باز ترکیب، از گرافن اکسید کاهش یافته (rGO) استفاده [۲۵] و ترکیب نانو چندسازه  $rGO/MgFe_2O_4$  به روش آب گرمایی و یک مرحله‌ای با گرافن اکسید سنتز شد. در فرایندهای تخریب رنگ و فتوشکافت، محلول قلیایی سیر شده از  $H_2S$  با هدف تولید هیدروژن با بازده بالا استفاده شد.

### بخش تجربی

#### سنتز فتوکاتالیست

برای سنتز گرافن اکسید از روش اصلاح شده هامرز<sup>۱</sup> با کمی تغییر سنتز استفاده شد [۲۶]. برای این منظور ابتدا ۲ گرم پودر گرافیت (ساخت شرکت تحقیقات نانومواد آمریکا<sup>۲</sup> با خلوص ۹۹ درصد) و ۴ گرم سدیم نیترات ( $NaNO_3$ )، ساخت شرکت فلوکا با خلوص ۹۹ درصد) به ۱۰۰ میلی لیتر محلول سولفوریک اسید غلیظ (۹۸ درصد ساخت شرکت مرک) افزوده شد. مخلوط مذکور درون حمام آب یخ زیر هواپر<sup>۳</sup> قرار گرفت و به مدت نیم ساعت (با سرعت ۳۰۰ rpm) هم زده شد. بدون خارج کردن ظرف واکنش از حمام آب یخ، در ادامه با رعایت نکات ایمنی و با احتیاط به تدریج مقدار ۴ گرم پتاسیم پرمنگنات ( $KMnO_4$ )، ساخت شرکت فلوکا با خلوص ۹۹ درصد) به محلول یاد شده افزوده و به مدت ۴ ساعت هم زده شد (در صورت بی-دقتی، دمای واکنشگاه ناگهان افزایش می یابد و انفجار رخ می-دهد). مخلوط گران رو اسیدی به دست آمده از مرحله پیش به-آرامی به محلول حاوی ۱۰۰ میلی لیتر آب یون زدوده و ۱۰ میلی لیتر آب اکسیژنه (ساخت شرکت مرک با خلوص ۳۰ درصد) افزوده شد و به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد. سپس، رسوب به-دست آمده از این مرحله صاف و با هیدروکلریک اسید رقیق (۰/۱ مولار) و پس از آن چندین بار با آب یون زدوده شسته شد. در پایان رسوب به دست آمده در دمای  $70^\circ C$  خشک شد.

برای سنتز ترکیبات  $MgFe_2O_4$  و  $rGO/MgFe_2O_4$  از روش آب گرمایی استفاده شد [۲۷ تا ۲۹]. بدین منظور برای سنتز ترکیب منیزیم فریت ابتدا ۵۰ میلی لیتر محلول حاوی ۵

میلی مول منیزیم نیترات  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ساخت شرکت فلوکا با خلوص ۹۸ درصد) و ۱۰ میلی مول آهن نیترات ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ )، ساخت شرکت مرک با خلوص ۹۸ درصد) تهیه شد. سپس همراه با هم زدن قطره قطره محلول سدیم هیدروکسید ۱ مولار تا رسیدن به pH برابر با ۱۱ به آن افزوده شد. در ادامه مخلوط به دست آمده به دم فشار منتقل و در دمای  $160^\circ C$  به مدت ۱۲ ساعت گرمادهی شد. در پایان رسوب به دست آمده پس از چند بار شستشو با آب مقطر در دمای  $70^\circ C$  به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. برای ساخت ترکیب نانو چندسازه حاوی گرافن اکسید کاهیده، فرایند سنتز در حضور مقدار مناسب GO (۲ درصد وزنی [۳۰]) انجام شد. برای این منظور، ابتدا ۵۰ میلی لیتر محلول آبی حاوی گرافن اکسید به مدت نیم ساعت با حمام امواج فراصوت<sup>۴</sup> پراکنده شد. سپس به مخلوط به دست آمده، ۵ میلی مول منیزیم نیترات و ۱۰ میلی مول آهن نیترات افزوده و مراحل بیان شده برای سنتز ترکیب منیزیم فریت دنبال شد.

#### روش های مشخصه یابی فتوکاتالیست

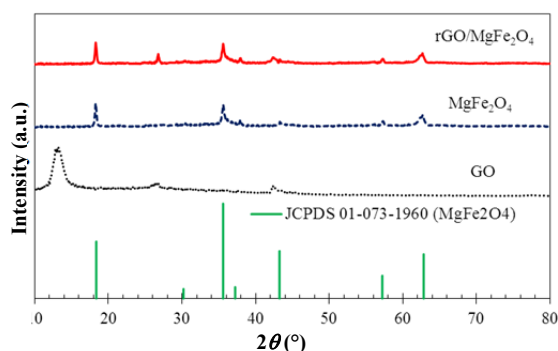
ساختار بلورشناسی فتوکاتالیست های سنتز شده با روش پراش پرتو ایکس (XRD) با دستگاه فیلیپس با پرتو  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$ ) تعیین شد. طیف فرابنفش-مرئی بازتابی پخشی نیم رساناهای سنتزی با طیف سنج Varian Cary5e ثبت شد. منحنی های جذب و واجذب نیتروژن و آزمایش های تخلخل سنجی در دمای ۷۷ کلون با دستگاه (BELSORB max-BEL) انجام شد. مقدار نشر (باز ترکیب) نیم رساناها با دستگاه طیف سنج فلوتورسانس Cary Eclipse (طول موج تحریک ۳۵۰ نانومتر) مطالعه شد. همچنین، ریخت شناسی فتوکاتالیست های سنتز شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (دستگاه JEOL JSM-6390LV) بررسی شد. طیف فرابنفش-مرئی محلول های رنگی با طیف سنج UV-Vis مدل ۴۰۰۰ Pharmatic Biotech Ultrospect تهیه شد.

1. Modified Hummer's

2. US Research Nanomaterials

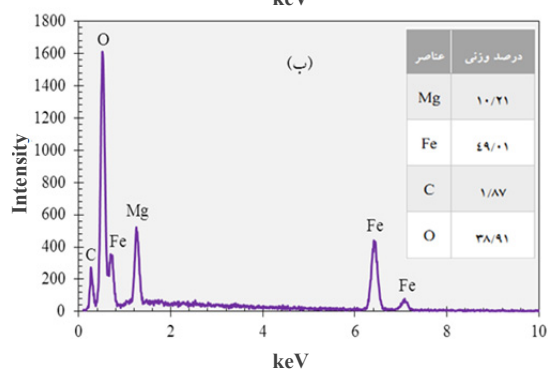
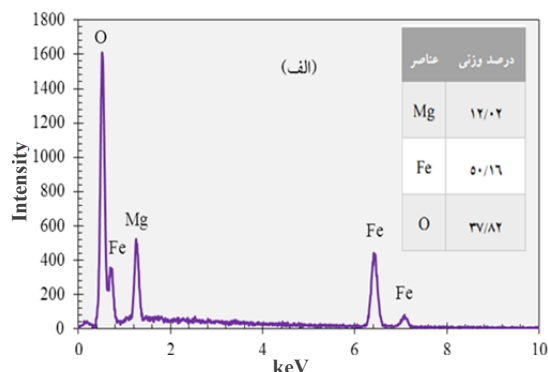
3. Hood

4. Ultrasonic bath



شکل ۱ الگوهای XRD ترکیب‌های فتوکاتالیستی سنتز شده

حضور عناصر سازنده فتوکاتالیست‌ها با طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) تایید شد که نتیجه‌های به‌دست‌آمده از آن در شکل ۲ آورده شده است. این مشاهده نیز به نوعی گواهی بر سنتز موفق این ترکیب‌ها است.



شکل ۲ طیف EDS و درصد وزنی عناصر فتوکاتالیست‌های سنتزی MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (الف) و rGO/MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ب)

## تخریب نوری آلاینده‌ها

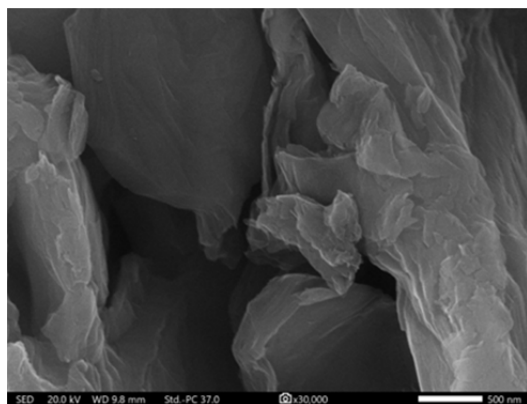
واکنش‌های تخریب نوری آلاینده‌ها درون سل دو جداره دست‌ساز با حجم ۵۰ میلی‌لیتر و تحت تابش لامپ زنون با شدت ۱۰۰ میلی‌وات بر سانتی‌متر مربع (دلیل استفاده از لامپ زنون به‌عنوان منبع تابش، مشابهت طیف این لامپ با نور خورشید است) انجام شد. برای انجام واکنش فتوشکافت محلول H<sub>2</sub>S، به ۵۰ میلی‌لیتر محلول نیم مولار NaOH گاز H<sub>2</sub>S دمیده شد تا محلول از هیدروژن سولفید سیر شود. از آنجایی که بیشترین مقدار آزادسازی هیدروژن برپایه گزارش‌های پیشین در pH برابر با یازده (در این pH ممدار بی‌سولفید بیشینه است) رخ می‌دهد. بنابراین، pH محلول در عدد یازده تنظیم شد. اندازه‌گیری گاز هیدروژن آزاد شده به روش حجم‌سنجی برپایه گزارش‌های پیشین انجام شد [۴]. برای انجام واکنش تخریب نوری محلول رنگی، به ۵۰ میلی‌لیتر محلول رنگ (حاوی ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر متیل اورانژ) مقدار ۵۰ میلی‌گرم فتوکاتالیست افزوده شد و مخلوط به واکنشگاه منتقل شد. برای برقراری تعادل جذب-واجذب این مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه در شرایط تاریکی هم‌زده شد [۳۱ و ۳۲]. برای بررسی مقدار عملکرد فتوکاتالیست‌های سنتزی هر ۱۰ دقیقه یک بار مقداری نمونه از محلول واکنش تحت تابش خارج شد و پس از جداسازی با گریزان، طیف فرابنفش-مرئی آن به‌دست آمد.

## نتیجه‌ها و بحث

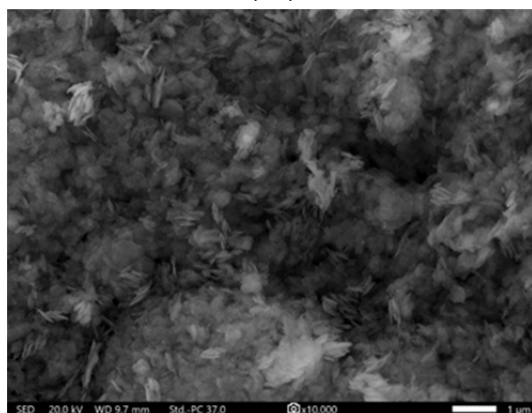
### مشخصه‌یابی فتوکاتالیست

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) گرافن اکسید، منیزیم فریت (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) و ترکیب نانوجندسازه تهیه‌شده از آن‌ها در شکل ۱ آورده شده است. در الگوی XRD ترکیب GO قله قوی مشاهده‌شده در ۲θ برابر با ۱۲/۵° قله مشخصه گرافن اکسید (مربوط به صفحه ۰۰۱) وجود دارد که به‌نوعی بیانگر سنتز این ترکیب است. دو قله ضعیف مشاهده‌شده در ۲θ برابر با ۲۶/۵° و ۴۲/۵° نیز به ترتیب مربوط به صفحه‌های (۰۰۲) و (۱۰۱) گرافیت است [۳۳ و ۳۴]. قله‌های مشاهده‌شده برای MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> با قله‌های گزارش‌شده برای این ترکیب همخوانی و نشان‌دهنده ساختار اسپینل برای این نیم‌رسانا است [۲۰ و ۳۵].

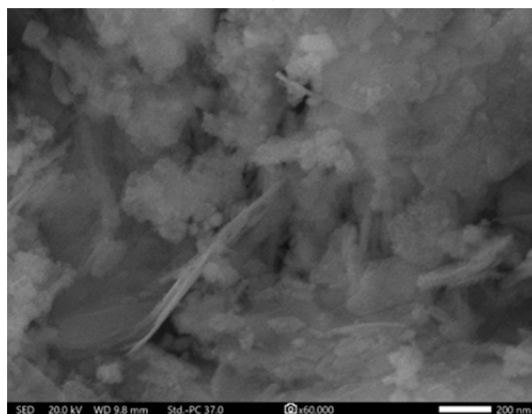
نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه‌های سنتزی GO (الف)،  $MgFe_2O_4$  (ب) و  $rGO/MgFe_2O_4$  (ج)

در حین سنتز (آب‌گرمایی)  $rGO/MgFe_2O_4$ ، فرایند کاهش آب‌گرمایی گرافن اکسید رخ داده و قله مشخصه گرافن اکسید ( $12/5^\circ$ ) ناپدید می‌شود، ولی دو قله در  $2\theta$  برابر با  $26/5^\circ$  و  $42/5^\circ$  مشاهده می‌شود که این قله‌ها به‌عنوان قله‌های مشخصه rGO در مراجع گزارش شده است [۳۳ و ۳۴]. در الگوی پراش پرتو ایکس این ترکیب نانوحندسازه افزون بر قله‌های مربوط به گرافن اکسید کاهیده (rGO) قله‌های مربوط به ترکیب منیزیم فریت نیز مشاهده می‌شود که گواهی بر سنتز ترکیب نانوحندسازه  $rGO/MgFe_2O_4$  است. با توجه به پهنای قله در نصف شدت بیشینه و معادله شرر، قطر بلورها ۱۷ نانومتر به‌دست آمد [۳۶].

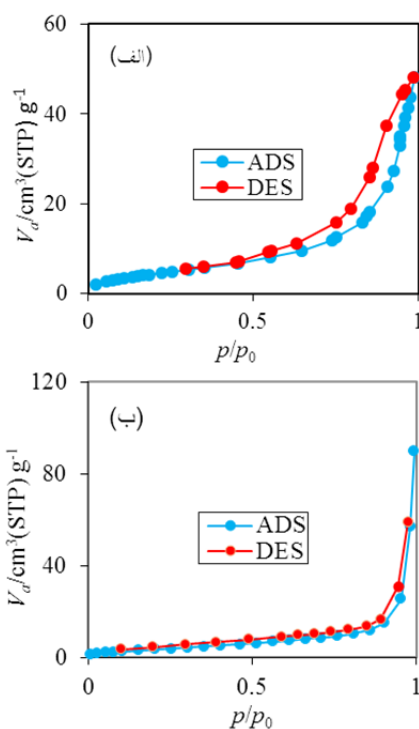
تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۱</sup> (FESEM) ترکیب‌های GO،  $MgFe_2O_4$  و ترکیب نانوحندسازه  $rGO/MgFe_2O_4$  سنتز شده از آن‌ها در شکل ۳ آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود گرافن اکسید سنتزی (شکل ۳-الف) از نانوصفحه‌های مسطح که به صورت لایه‌لایه روی هم قرار گرفته‌اند و ترکیب منیزیم فریت سنتز شده (شکل ۳-ب) از نانوپرک‌ها و نانوذره‌ها تشکیل شده است. همچنین، در ترکیب نانوحندسازه  $rGO/MgFe_2O_4$  (شکل ۳-ج) حضور نانوصفحه‌های گرافنی و نانوذره‌های مربوط به ترکیب منیزیم فریت به‌خوبی مشاهده می‌شود. آزمون‌های جذب/واجذب  $N_2$  (روش BET) نشان داد (شکل ۴) همه ترکیب‌های سنتز شده از نوع مزوحفره (قطر بین ۲ تا ۵۰ نانومتر) بودند [۴] که این موضوع به‌صورت حلقه پسماند در نمودارهای هم‌دمای جذب/واجذب مشاهده می‌شود. با ساخت ترکیب نانوحندسازه از ترکیب‌های پایه، مساحت سطح فتوکاتالیست افزایش یافت (جدول ۱) که می‌تواند منجر به افزایش عملکرد فتوکاتالیستی آن شود.

جدول ۱ نتیجه‌های به‌دست‌آمده از روش BET برای

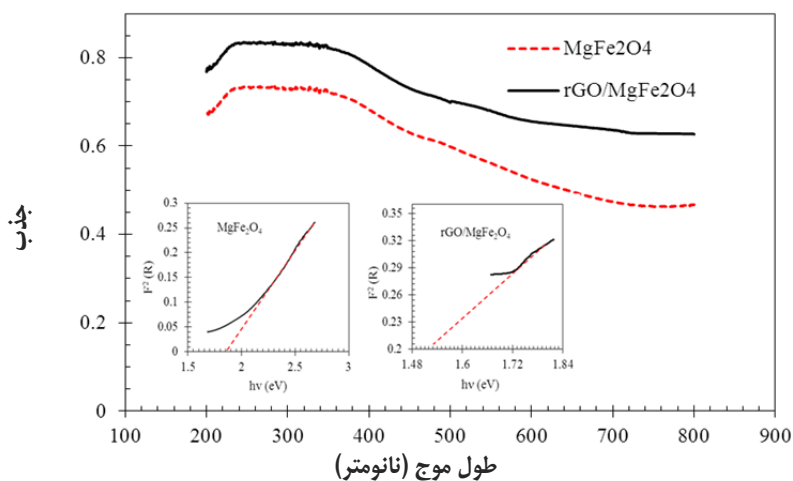
ترکیب‌های سنتز شده

مساحت سطح ( $m^2g^{-1}$ )	میانگین قطر حفره‌ها (nm)	فتوکاتالیست
۱۷	۱۷٫۷۵	$MgFe_2O_4$
۴۱	۱۱٫۱۲	rGO/ $MgFe_2O_4$

طیف فرابنفش-مرئی فتوکاتالیست‌های سنتز شده در شکل ۵ آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود ترکیب  $MgFe_2O_4$  دارای جذب خوب در ناحیه فرابنفش و مرئی است و با افزودن rGO و تشکیل چندسازه، شدت جذب در ناحیه گسترده (فرابنفش و مرئی) افزایش می‌یابد. با داده‌های جذب به روش کوبلکا-مانک [۳۶]، کاف نوار ۱٫۸۶ و ۱٫۵۳ الکترون‌ولت به‌ترتیب برای نیم‌رساناهای  $MgFe_2O_4$  و rGO/ $MgFe_2O_4$  به‌دست آمد (شکل ۵).



شکل ۴ هم‌دمای جذب/وا جذب نمونه‌های سنتزی  $MgFe_2O_4$  (الف) و rGO/ $MgFe_2O_4$  (ب)

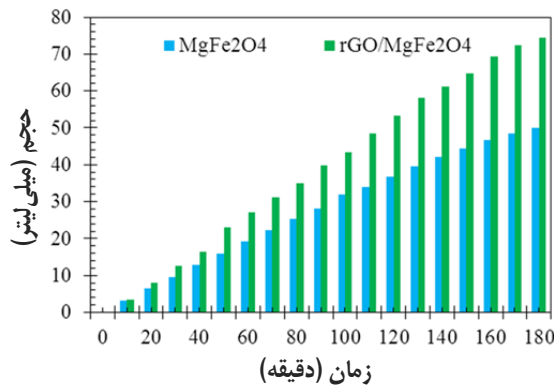


شکل ۵ طیف فرابنفش-مرئی نمونه‌های سنتز شده  $MgFe_2O_4$  و rGO/ $MgFe_2O_4$  و منحنی‌های کوبلکا-مانک به‌دست‌آمده از آن‌ها

۵۰۰ و ۵۳۹ نانومتر برای منیزیم فریت به‌عنوان قله‌های نشر شناخته شده برای این ترکیب گزارش شده است [۳۷ و ۳۸]. با افزودن گرافن اکسید و ساخت ترکیب نانچندسازه rGO/MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> فرایند جدایش بار بهبود و مقدار نشر به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد که می‌تواند موجب افزایش بازده فتوکاتالیستی شود [۲۷].

عملکرد فتوکاتالیست در تخریب نوری آلاینده‌ها و تولید هیدروژن

مقدار هیدروژن آزاد شده از واکنش تخریب نوری محیط حاوی H<sub>2</sub>S با فتوکاتالیست‌های سنتزی در شکل ۷ آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، هر دو ترکیب سنتز شده توانایی فتوشکافت محیط حاوی هیدروژن سولفید را دارند. سرعت آزادسازی هیدروژن در اثر افزودن گرافن اکسید و تهیه ترکیب نانچندسازه به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. بهبود توانایی فتوکاتالیست در اثر افزودن گرافن اکسید کاهیده را می‌توان از راه افزایش مساحت سطح فتوکاتالیست، افزایش مقدار جذب فوتون و کاهش فرایند بازترکیب الکترون-حفره توجیه کرد.

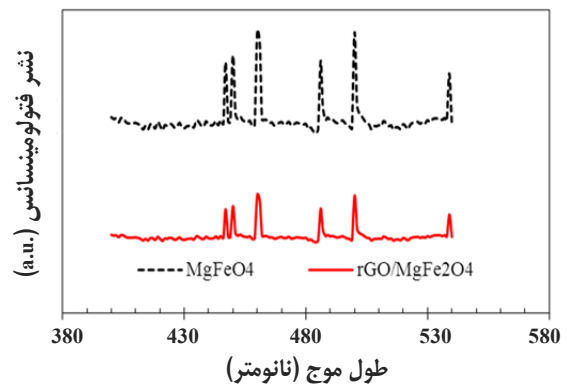


شکل ۷ مقدار آزادسازی هیدروژن از راه تخریب نوری محلول قلیایی سیر شده از H<sub>2</sub>S در حضور فتوکاتالیست‌های سنتزی تحت تابش نور زنون با شدت ۱۰۰ میلی‌وات بر سانتیمتر مربع (حجم گاز آزاد شده هر ده دقیقه ثبت و pH محلول واکنش در ۱۱ تنظیم شد).

در کنار داشتن مساحت سطح بالا و جذب خوب فوتون در بخش گسترده‌ای از طیف نور تابشی، یک فتوکاتالیست مطلوب می‌بایستی از باز ترکیب الکترون-حفره پایینی نیز برخوردار باشد که این موضوع را می‌توان با مطالعه نشر فتولومینسانس (شکل ۶) بررسی کرد [۵]. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود ترکیب MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> بیشترین مقدار نشر فتولومینسانس (بالاترین مقدار بازترکیب) را دارد.

قله‌های نشر مشاهده شده در حوالی ۴۴۷، ۴۵۰، ۴۶۰، ۴۸۶ و ۵۰۰ نانومتر برای منیزیم فریت به‌عنوان قله‌های نشر شناخته شده برای این ترکیب گزارش شده است [۳۷ و ۳۸]. با افزودن گرافن اکسید و ساخت ترکیب نانچندسازه rGO/MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> فرایند جدایش بار بهبود و مقدار نشر به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد که می‌تواند موجب افزایش بازده فتوکاتالیستی شود [۲۷].

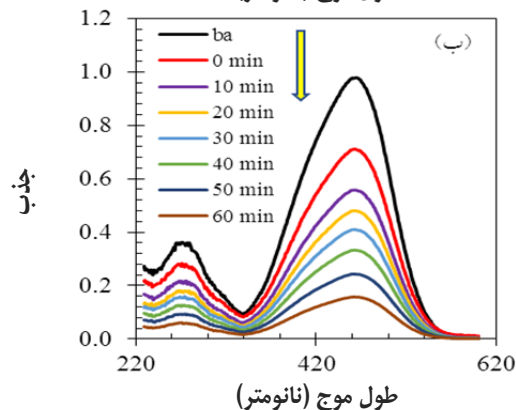
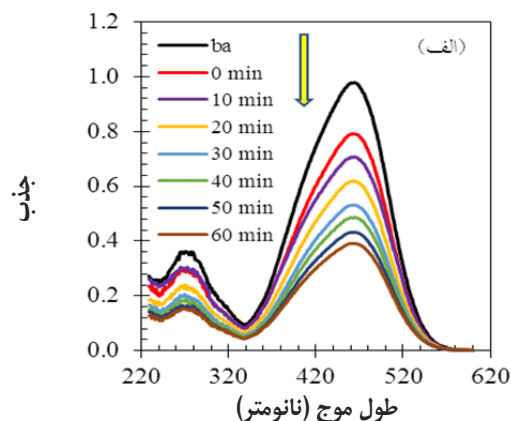
در کنار داشتن مساحت سطح بالا و جذب خوب فوتون در بخش گسترده‌ای از طیف نور تابشی، یک فتوکاتالیست مطلوب می‌بایستی از باز ترکیب الکترون-حفره پایینی نیز برخوردار باشد که این موضوع را می‌توان با مطالعه نشر فتولومینسانس (شکل ۶) بررسی کرد [۵].



شکل ۶ طیف‌های فتولومینسانس فتوکاتالیست‌های سنتز شده

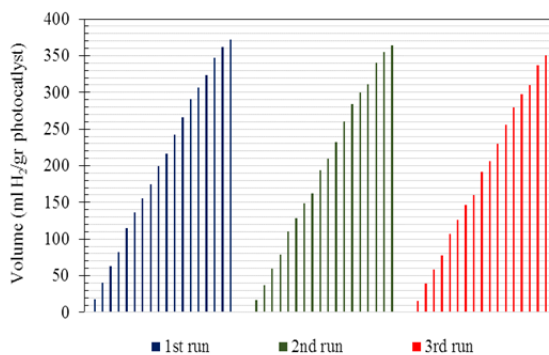
همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود ترکیب MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> بیشترین مقدار نشر فتولومینسانس (بالاترین مقدار بازترکیب) را دارد. قله‌های نشر مشاهده شده در حوالی ۴۴۷، ۴۵۰، ۴۶۰، ۴۸۶ و ۵۰۰ نانومتر

برجذب رنگ بر فتوکاتالیست پایه سنتزی (دقیقه صفر؛ شروع واکنش) نشان می‌دهد که این ترکیب توانایی جذب رنگ را دارد و با افزودن گرافن اکسید به این ترکیب و سنتز نانوجندسازه (مینیزیم فریت/گرافن اکسید کاهیده)، مقدار برجذب افزایش می‌یابد. بازده فتوکاتالیستی ترکیبات سنتز شده برای تخریب رنگ، ۵۷ و ۸۳ درصد به ترتیب برای ترکیب‌های  $MgFe_2O_4$  و  $rGO/MgFe_2O_4$  به دست آمد. این بررسی نشان داد، ساخت ترکیب نانوجندسازه و حضور گرافن اکسید کاهیده توانایی فتوکاتالیست را در فرایند تخریب رنگ نیز به مقدار قابل توجهی افزایش داده است.



شکل ۹ طیف جذبی فرابنفش-مرئی متیل اورانژ در طی فرایند تخریب فتوکاتالیستی با نیم‌رساناهای سنتزی  $MgFe_2O_4$  (الف) و  $rGO/MgFe_2O_4$  (ب) پیش از انجام فرایند جذب در تاریکی (ba)، شروع واکنش (0) و حین فرایند تخریب

از آنجایی که یک فتوکاتالیست کارآمد لازم است در چرخه‌های زیادی قابل استفاده باشد، این آزمایش‌ها برای ترکیب نانوجندسازه حاوی rGO سه بار تکرار شد (شکل ۸). بررسی‌ها نشان داد پس از سه چرخه متوالی (۹ ساعت کار فتوکاتالیست) توانایی فتوکاتالیست برای تولید هیدروژن به مقدار ناچیزی کاهش می‌یابد.



شکل ۸ حجم گاز هیدروژن تولید شده به ازای یک گرم فتوکاتالیست نانوجندسازه ( $rGO/MgFe_2O_4$ ) طی سه چرخه متوالی سه ساعته

توانایی فتوکاتالیست‌های سنتز شده در تخریب نوری رنگ متیل اورانژ با روش طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی نیز بررسی شد (شکل ۹). برای تعیین بازده تخریب، از معادله ۱ استفاده شد.

$$\text{درصد بازده رنگ‌زدایی} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

در معادله ۱،  $C_0$  غلظت اولیه رنگ و  $C$  غلظت رنگ در هر لحظه است که برای تعیین آن با توجه به قانون بیرلامبرت، مقادیر جذب در طول موج ۴۶۴ نانومتر استفاده شد. بیشینه جذب در طول موج ۴۶۴ نانومتر رخ داد و کاهش مقدار جذب در این ناحیه بیانگر رنگ‌زدایی و تخریب رنگ متیل اورانژ بود [۳۹]. مطالعه متون نشان می‌دهد متیل اورانژ یک رنگ سخت‌تخریب‌پذیر است و تحت تابش نور مرئی در نبود فتوکاتالیست به صورت بسیار ناچیز تخریب می‌شود [۴۰]. بررسی



## نتیجه گیری

است. ترسیم نمودار انرژی نشان داد فتوکاتالیست مورد استفاده از توانایی لازم برای کاهش پروتون و اکسایش هیدروژن بی سولفید برخوردار است. افزودن گرافن اکسید به ترکیب پایه منیزیم فریت و سنتز ترکیب نانوحندسازه حاوی گرافن اکسید کاهیده ( $rGO/MgFe_2O_4$ ) با افزایش مساحت سطح و توانایی جذب فوتون، و کاهش بازترکیب همراه بوده و به مقدار قابل توجهی توانایی فتوکاتالیست برای تولید فتوکاتالیستی هیدروژن از محلول قلیایی سیر شده از هیدروژن سولفید و فتوتخریب رنگ (متیل اورانژ) را بهبود می دهد. مقدار تولید هیدروژن برای نانوحندسازه  $rGO/MgFe_2O_4$  پس از یک ساعت کار فتوواکنشگاه به ازای یک گرم فتوکاتالیست ۵۵۶۷ میکرومول بر ساعت و بازده تخریب رنگ متیل اورانژ با این ترکیب نانوحندسازه ۸۴ درصد به دست آمد.

در پژوهش حاضر ابتدا با استفاده از مواد ارزان و دوستدار محیط زیست، ترکیب های نانو ساختار گرافن اکسید (به روش هامرز اصلاح شده) و  $MgFe_2O_4$  (به روش آب گرمایی) سنتز شد. سپس، در ادامه به روش آب گرمایی و به صورت تک مرحله ای نانوحندسازه  $rGO/MgFe_2O_4$  تهیه شده و این ترکیب های نیم رسانا برای انجام فرایندهای تخریب فتوکاتالیستی رنگ متیل اورانژ و تخریب نوری گاز خطرناک  $H_2S$  و تولید سوخت سبز هیدروژن استفاده شدند. روش های XRD، تخریب سنجی، BET و SEM نشان داد ترکیب سنتز شده دارای ساختار مزومتخلخل با مساحت سطح ۱۷ مترمربع بر گرم و متشکل از نانوصفحه ها و نانوذره های چندوجهی با توزیع یکنواخت و میانگین ابعاد بلوری ۱۷ نانومتر

## مراجع

- [1] Luo C, Wang S, Wu D, Cheng X, Ren H. UV/Nitrate photocatalysis for degradation of Methylene blue in wastewater: Kinetics, transformation products, and toxicity assessment. *Environmental Technology & Innovation*. 2022;25:102198. doi: 10.1016/j.eti.2021.102198
- [2] Yönten V, Sanyürek NK, Kivanç MR. A thermodynamic and kinetic approach to adsorption of methyl orange from aqueous solution using a low cost activated carbon prepared from Vitis vinifera L. *Surfaces and Interfaces*. 2020;20:100529. doi: 10.1016/j.surfin.2020.100529
- [3] Ahmad K, Parveen S, Aziz T, Naseem HA, Ashfaq M, Rauf A. Metal Organic Framework (KIUB-MOF-1) as efficient adsorbent for cationic and anionic dyes from brackish water. *Journal of Molecular Structure*. 2021;1242:130898. doi: 10.1016/j.molstruc.2021.130898
- [4] Lashgari M, Ghanimati M. Photocatalytic degradation of  $H_2S$  aqueous media using sulfide nanostructured solid-solution solar-energy-materials to produce hydrogen fuel. *Journal of Hazardous materials*. 2018;345:10-7. doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.10.062
- [5] Rao VN, Reddy NL, Kumari MM, Ravi P, Sathish M, Kuruville KM, Preethi V, Reddy KR, Shetti NP, Aminabhavi TM, Shankar MV. Photocatalytic recovery of  $H_2$  from  $H_2S$  containing wastewater: Surface and interface control of photo-excitons in  $Cu_2S@TiO_2$  core-shell nanostructures. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019;254:174-85. doi: 10.1016/j.apcatb.2019.04.090
- [6] Lashgari M, Ghanimati M. An excellent heterojunction nanocomposite solar-energy material for photocatalytic transformation of hydrogen sulfide pollutant to hydrogen fuel and elemental sulfur: A mechanistic insight. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2019;555:187-94. doi: 10.1016/j.jcis.2019.07.095
- [7] Lashgari M, Ghanimati M. A new efficient eco-friendly quaternary solid-solution nanoenergy material for photocatalytic hydrogen fuel production from  $H_2S$  aqueous feed. *Chemical Engineering Journal*. 2019;358:153-9. doi: 10.1016/j.cej.2018.10.011
- [8] Mestre-Escudero R, Puerta-Arana A, González-Delgado ÁD. Assessment of a sour water treatment unit using process simulation, parametric sensitivity, and exergy analysis.

- ACS omega. 2020;5(37):23654-61. doi: **10.1021/acsomega.0c02300**
- [9] Vikrant K, Kim KH, Deep A. Photocatalytic mineralization of hydrogen sulfide as a dual-phase technique for hydrogen production and environmental remediation. Applied Catalysis B: Environmental. 2019;259:118025. doi: **10.1016/j.apcatb.2019.118025**
- [10] Deb A, Kanmani M, Debnath A, Bhowmik KL, Saha B. Ultrasonic assisted enhanced adsorption of methyl orange dye onto polyaniline impregnated zinc oxide nanoparticles: kinetic, isotherm and optimization of process parameters. Ultrasonics sonochemistry. 2019;54:290-301. doi: **10.1016/j.ultsonch.2019.01.028**
- [11] de Oliveira Guidolin T, Possolli NM, Polla MB, Wermuth TB, de Oliveira TF, Eller S, Montedo OR, Arcaro S, Cechinel MA. Photocatalytic pathway on the degradation of methylene blue from aqueous solutions using magnetite nanoparticles. Journal of Cleaner Production. 2021;318:128556. doi: **10.1016/j.jclepro.2021.128556**
- [12] Khan AU, Zahoor M, Rehman MU, Shah AB, Zekker I, Khan FA, Ullah R, Albadrani GM, Bayram R, Mohamed HR. Biological mineralization of methyl orange by pseudomonas aeruginosa. Water. 2022;14(10):1551. doi: **10.3390/w14101551**
- [13] Liu S, Wang W, Cheng Y, Yao L, Han H, Zhu T, Liang Y, Fu J. Methyl orange adsorption from aqueous solutions on 3D hierarchical PbS/ZnO microspheres. Journal of colloid and interface science. 2020;574:410-20. doi: **10.1016/j.jcis.2020.04.057**
- [14] Dhir R. Photocatalytic degradation of methyl orange dye under UV irradiation in the presence of synthesized PVP capped pure and gadolinium doped ZnO nanoparticles. Chemical Physics Letters. 2020;746:137302. doi: **10.1016/j.cplett.2020.137302**
- [15] Narendhran S, Shakila PB, Manikandan M, Vinoth V, Rajiv P. Spectroscopic investigation on photocatalytic degradation of methyl orange using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub>/FeWO<sub>4</sub> nanomaterials. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2020;232:118164. doi: **10.1016/j.saa.2020.118164**
- [16] Naikwade AG, Jagadale MB, Kale DP, Gophane AD, Garadkar KM, Rashinkar GS. Photocatalytic degradation of methyl orange by magnetically retrievable supported ionic liquid phase photocatalyst. ACS omega. 2020;5(1):131-44. doi: **10.1021/acsomega.9b02040**
- [17] Sun X, Xu D, Dai P, Liu X, Tan F, Guo Q. Efficient degradation of methyl orange in water via both radical and non-radical pathways using Fe-Co bimetal-doped MCM-41 as peroxy monosulfate activator. Chemical Engineering Journal. 2020;402:125881. doi: **10.1016/j.cej.2020.125881**
- [18] Lashgari M, Ghanimati M. Pollutant photo-conversion strategy to produce hydrogen green fuel and valuable sulfur element using H<sub>2</sub>S feed and nanostructured alloy photocatalysts: Ni-dopant effect, energy diagram and photo-electrochemical characterization. Chemical Engineering Research and Design. 2020;162:85-93. doi: **10.1016/j.cherd.2020.07.024**
- [19] Mark JA, Venkatachalam A, Pramothkumar A, Senthilkumar N, Jothivenkatachalam K, prince Jesuraj J. Investigation on structural, optical and photocatalytic activity of CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared via simple co-precipitation method. Physica B: Condensed Matter. 2021;601:412349. doi: **10.1016/j.physb.2020.412349**
- [20] Yuan X, Wang H, Wu Y, Chen X, Zeng G, Leng L, Zhang C. A novel SnS<sub>2</sub>-MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide flower-like photocatalyst: Solvothermal synthesis, characterization and improved visible-light photocatalytic activity. Catalysis Communications. 2015;61:62-6. doi: **10.1016/j.catcom.2014.12.003**
- [21] Bose S, Tripathy BK, Debnath A, Kumar M. Boosted sono-oxidative catalytic degradation of Brilliant green dye by magnetic MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst: Degradation mechanism, assessment of bio-toxicity and cost analysis. Ultrasonics Sonochemistry. 2021;75:105592. doi: **10.1016/j.ultsonch.2021.105592**

- [22] Sahoo SK, Hota G. Surface functionalization of GO with MgO/MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> binary oxides: A novel magnetic nanoadsorbent for removal of fluoride ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018;6(2):2918-31. doi: **10.1016/j.jece.2018.04.054**
- [23] Fan W, Li M, Bai H, Xu D, Chen C, Li C, Ge Y, Shi W. Fabrication of MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> heterostructure nanowires for photoelectrochemical catalysis. *Langmuir*. 2016;32(6):1629-36. doi: **10.1021/acs.langmuir.5b03887**
- [24] Jia J, Du X, Zhang Q, Liu E, Fan J. Z-scheme MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> heterojunction photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic activity for malachite green removal. *Applied Surface Science*. 2019;492:527-39. doi: **10.1016/j.apsusc.2019.06.258**
- [25] Cai D, Qu B, Li Q, Zhan H, Wang T. Reduced graphene oxide uniformly anchored with ultrafine CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as advance anode materials for lithium and sodium storage. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;716:30-6. doi: **10.1016/j.jallcom.2017.05.023**
- [26] Aghajani M, Safaei E, Karimi B. Selective and green oxidation of sulfides in water using a new iron (III) bis (phenol) amine complex supported on functionalized graphene oxide. *Synthetic Metals*. 2017;233:63-73. doi: **10.1016/j.synthmet.2017.08.003**
- [27] Yan Z, Gao J, Li Y, Zhang M, Guo M. Hydrothermal synthesis and structure evolution of metal-doped magnesium ferrite from saprolite laterite. *Rsc Advances*. 2015;5(112):92778-87. doi: **10.1039/C5RA17145H**
- [28] Ghanbari D, Salavati-Niasari M. Hydrothermal synthesis of different morphologies of MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and magnetic cellulose acetate nanocomposite. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2015;32:903-10. doi: **10.1007/s11814-014-0306-x**
- [29] Wang Y, Hu G, Cao Y, Peng Z, Du K. One-pot synthesis of pre-reduced graphene oxide for efficient production of high-quality reduced graphene oxide and its lithium storage application. *Materials Chemistry and Physics*. 2021;265:124523. doi: **10.1016/j.matchemphys.2021.124523**
- [30] Zhang P, Liu H, Li X. Plasmon-driven engineering in bimetallic CuCo combined with reduced graphene oxide for photocatalytic overall water splitting. *Applied Surface Science*. 2021;559:149865. doi: **10.1016/j.apsusc.2021.149865**
- [31] Abbas M, Trari M. Contribution of adsorption and photo catalysis for the elimination of Black Eriochrome (NET) in an aqueous medium-optimization of the parameters and kinetics modeling. *Scientific African*. 2020;8:e00387. doi: **10.1016/j.sciaf.2020.e00387**
- [32] Boukhatem H, Djouadi L, Abdelaziz N, Khalaf H. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of CdS-montmorillonite nanocomposites. *Applied Clay Science*. 2013;72:44-8. doi: **10.1016/j.clay.2013.01.011**
- [33] Rout DR, Jena HM. Removal of malachite green dye from aqueous solution using reduced graphene oxide as an adsorbent. *Materials Today: Proceedings*. 2021;47:1173-82. doi: **10.1016/j.matpr.2021.03.406**
- [34] Gomez-Alvarez MA, Diaz A, Mota I, Cabrera V, Resendiz L. Nanocomposites of zinc oxide on graphene oxide: A rapid reduction of graphene oxide. *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)*. 2021;16(1). doi: **chalcogen.ro/101\_Gomez-AlvarezMA**
- [35] El Shabrawy S, Bocker C, Rüssel C. Crystallization of MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> from a glass in the system K<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Solid State Sciences*. 2016;60:85-91. doi: **10.1016/j.solidstatesciences.2016.08.007**
- [36] Lashgari M, Ghanimati M. A highly efficient nanostructured quinary photocatalyst for hydrogen production. *International Journal of Energy Research*. 2015;39(4):516-23. doi: **10.1002/er.3265**
- [37] Wang L, Yang H, Yang J, Yang Y, Wang R, Li S, Wang H, Ji S. The effect of the internal magnetism of ferromagnetic catalysts on their catalytic activity toward oxygen reduction reaction under an external magnetic field.

- Ionics. 2016;2195-202. doi: **10.1007/s11581-016-1746-6**
- [38] Yamamoto T, Tayakout-Fayolle M, Geantet C. Gas-phase removal of hydrogen sulfide using iron oxyhydroxide at low temperature: Measurement of breakthrough curve and modeling of sulfidation mechanism. Chemical Engineering Journal. 2015;262:702-9. doi: **10.1016/j.cej.2014.09.093**
- [39] Zhong W, Jiang T, Dang Y, He J, Chen SY, Kuo CH, Kriz D, Meng Y, Meguerdichian AG, Suib SL. Mechanism studies on methyl orange dye degradation by perovskite-type  $\text{LaNiO}_3-\delta$  under dark ambient conditions. Applied Catalysis A: General. 2018;549:302-9. doi: **10.1016/j.apcata.2017.10.013**
- [40] Azad K, Gajanan P. Photodegradation of methyl orange in aqueous solution by the visible light active Co: La:  $\text{TiO}_2$  nanocomposite. Chem. Sci. J. 2017;8(3):1000164-74. doi: **10.4172/2150-3494.10001**

## Magnesium ferrite/reduced graphene oxide nanocomposite and its photocatalytic application in pollutant degradation and fuel production

M. Ghanimati<sup>1,\*</sup>, M. Lashgari<sup>2,\*</sup>, V. Binas<sup>3</sup>

1. Postdoctoral researcher of Department of Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Zanjan, Iran.
2. Associate Prof. of Department of Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Zanjan, Iran.
3. Associate researcher of Institute of Electronic Structure and Laser (IESL), FORTH, Vasilika Vouton, GR-70013, Heraklion, Greece.

**Abstract:** Preparation of effective nanocomposite materials using Earth-abundant elements and eco-friendly chemicals for application in photocatalytic degradation of hazardous materials and production of fuel is a sustainable strategy for pollutant removal and supplying hydrogen, the green/carbon-free fuel in modern world. In this article, the nanostructured magnesium ferrite ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) semiconductor was synthesized and employed for the production of hydrogen gas through the light-induced splitting of alkaline solution saturated with  $\text{H}_2\text{S}$  and photocatalytic degradation of methyl orange as a refractory azo dye. Investigations revealed that the synthesized photocatalyst has the ability to destroy pollutant and produce hydrogen. To improve the photocatalyst activity, graphene oxide (GO) precursor was prepared through the modified Hummers method and utilized directly in the hydrothermal synthesis of  $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$  nanocomposite. The evidence showed that the presence of rGO (reduced graphene oxide) and the formation of nanocomposite can significantly increase the decolorization ability and hydrogen release in terms of enlarging the photocatalyst surface area, slowing down the electron-hole recombination, and enhancing photon absorption. The degradation efficiency was 84% (measured after one hour operation of the photoreactor) and the rate of hydrogen release was 5567  $\mu\text{mol/h}$  (per gram of photocatalyst), indicated the good performance of the nanocomposite photocatalyst in pollutant removal and fuel production.

**Keywords:** Hydrogen sulfide, Photocatalytic pollutants degradation, Hydrogen production, Semiconducting nanocomposite, Magnesium ferrite, Reduced graphene oxide, Methyl orange dye removal.